

(10) DE 10 2009 028 607 A1 2011.02.24

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2009 028 607.1

(22) Anmeldetag: 18.08.2009

(43) Offenlegungstag: 24.02.2011

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C08L 9/00 (2006.01)

C09J 109/00 (2006.01)

C08K 3/06 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

(71) Anmelder:

Henkel AG &amp; Co. KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

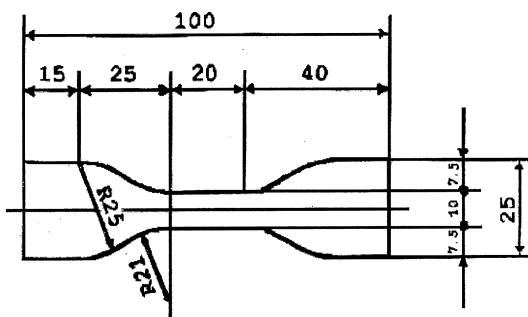
(72) Erfinder:

Kohlstrung, Rainer, Dr., 68723 Plankstadt, DE;  
Rappmann, Klaus, 69469 Weinheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Kautschuk-Zusammensetzung mit hoher Elastizität

(57) Zusammenfassung: Heiß härtende reaktive Zusammensetzung auf Basis von natürlichen und/oder synthetischen, olefinischen Doppelbindungen enthaltenden Polymeren und Vulkanisationsmitteln, die a) mindestens ein flüssiges cis-1,4-Polyisopren mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 20000 und 70000, b) ein Vulkanisationssystem, c) mindestens ein bei 22°C flüssiges Polybutadien enthalten, wobei das flüssige cis-1,4-Polyisopren a) einen Anteil an der gesamten Zusammensetzung im Bereich von 9 bis 15 Gew.-% hat, das Vulkanisationssystem b) ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: b1) Schwefel und einem oder mehreren Vulkanisationsbeschleuniger(n), b2) peroxidischen oder disulfidischen Vulkanisationssystemen, b3) Chinonen, Chinondioximen oder Dinitrosobenzol, und das bei 22°C flüssige Polybutadien c) einen Anteil an der gesamten Zusammensetzung im Bereich von 16 bis 29 Gew.-% hat.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft einkomponentige, hitzehärtbare Zusammensetzungen auf der Basis von flüssigen Kautschuken, die ein plasisolartiges Fließverhalten haben. Sie sind sowohl als Bördelnahtklebstoff als auch als Bördelnahtversiegelung im Automobilrohbau geeignet, was Logistik und Applikationstechnik vereinfacht. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Fahrzeug, bei dem Bördelnähte mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung nach deren Aushärtung verklebt und/oder versiegelt sind.

**[0002]** Die Verklebung bzw. das Abdichten von Blechteilen im Fahrzeugbau, insbesondere bei Karosserien von Automobilen, wird häufig an Rohblechteilen vorgenommen. Die Aushärtung der hierbei eingesetzten Kleb-/Dichtstoffe erfolgt später in den Lacktrockenöfen. Vorher durchlaufen die verklebten bzw. abgedichteten Teile Reinigungs-, Phosphatier- und Tauchgrundierungsstufen. Durch die in diesen Stufen verwendeten Behandlungsmittel können die Kleb- bzw. Dichtmittel aus den Klebefugen gespült werden. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, sind verschiedene Vorgehensweisen bekannt geworden, z. B. eine thermisch/induktive Vorhärtung von niedrigviskosen, pastösen Kleb-/Dichtstoffen, die Verwendung von Klebstoffen in Form von Lösungsmittel-haltigen Zusammensetzungen oder Hotmelts, als zweikomponentige Produkte oder auch als Formteile, die in der Regel manuell appliziert werden und zum Zeitpunkt der Applikation eine Eigenklebrigkeit besitzen.

**[0003]** Niedrigviskose, pastöse Kleb-/Dichtstoffe lassen sich besonders einfach durch Spritz- bzw. Sprühapplikationen oder Punktapplikationen oder auch Extrusionen einsetzen. Daher finden derartige Produkte insbesondere auf der Basis von Plastisolen auch im Rohbau sehr häufig Einsatz.

**[0004]** Unter Plastisolen werden allgemein Dispersionen von organischen Kunststoffen in Weichmachern verstanden, welche beim Erwärmen auf höhere Temperatur gelieren und beim Abkühlen aushärten. Die in der Praxis heute noch gebräuchlichen Plastisole enthalten ganz überwiegend feinpulvriges Polyvinylchlorid (PVC), welches in einem flüssigen Weichmacher dispergiert ist und eine Paste bildet. Derartige Polyvinylchloridplastisole finden für die verschiedensten Zwecke Anwendung. Sie werden u. a. als Dichtungsmassen, z. B. für Nahtabdichtungen bei Metallbehältern oder als Bördelnahtkleber in der Metallindustrie und als Korrosionsschutzüberzüge für Metalle (beispielsweise als Unterbodenschutz für Kraftfahrzeuge) eingesetzt. Es sind auch Plastisole auf der Basis von feinpulvrigem Methacrylatcopolymeren (PMMA) oder Styrolcopolymeren bekannt geworden. Derartige Plastisole, insbesondere auf Basis von PVC oder PMMA werden auch im Automobilrohbau in umfangreichem Masse eingesetzt, beispielsweise zur Unterfütterung von verstifenden Strukturen wie Motorhauben, Kofferraumdeckeln, Türen und Dachkonstruktionen sowie zur Bördelnahtverklebung und zur Versiegelung von Nähten aus anderweitigen Fügungsverfahren. Vorteilhaft bei der Verwendung von Plastisolen für diese Anwendungszwecke ist deren günstiges Fließverhalten, insbesondere bei Raumtemperatur. Um die Wäscherbeständigkeit in den diversen Reinigungs-, Phosphatier- und Tauchgrundierungsstufen bei der Fertigung der Automobilkarossen zu gewährleisten, werden diese Plastisol-Zusammensetzungen häufig in einem Vorgelierungsprozess soweit angelert, dass ihre Viskosität hoch genug ist, um diese Wäscherbeständigkeit und eine Anfangsfestigkeit der Bauteile zu gewährleisten.

**[0005]** Der Begriff „Plastisol“ im Sinne der Erfindung bezieht sich ausschließlich auf das rheologische Verhalten und nicht auf die Zusammensetzung aus Polymerpulver(n) mit Weichmacher(n).

**[0006]** Als alternative Klebstoffe oder Dichtungs- und Versiegelungsmassen wurden in jüngerer Zeit verstärkt Zusammensetzungen auf der Basis von vulkanisierbaren Kautschukmischungen vorgeschlagen. Die EP-B-97394 beschreibt eine Klebstoffmischung auf der Basis eines flüssigen Polybutadienkautschuks, pulverförmigem Schwefel, organischen Beschleunigern und gegebenenfalls festem Kautschuk. Es ist bekannt, dass derartige, auf flüssigen Polybutadienen basierende Klebstoffe durch entsprechende Auswahl der Menge an Schwefel und Beschleunigern Festigkeitswerte erreichen können, die denen von flexibilisierten Epoxyklebstoffen gleichwertig sind. Während diese Formulierungen gute Härtungseigenschaften und gute Alterungsbeständigkeit haben und auch auf normalem geölten Stahlblech einigermaßen brauchbare Haftung zeigen, ist ihre Einsetzbarkeit für die diversen verzinkten Stahlbleche unbefriedigend. Außerdem ist die Bruchdehnung dieser hochfesten Kautschuk-kebstoffe sehr gering. Sie sind nicht spritzbar und müssen bei höherer Temperatur extrudiert werden.

**[0007]** Zur Verbesserung der Haftung schlägt die DE-C-3834818 vor, für den flüssigen Kautschuk OH-terminierte Polybutadiene einzusetzen. Gemäß EP-B-441244 können als funktionelles Kautschukpolymer neben hydroxyfunktionellen Homo- oder Copolymeren auch solche mit Thiol-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Epoxy-, Isocyanat-, Anhydrid- oder Acetoxy-Gruppen eingesetzt werden, wobei jedoch die ausgehärtete Klebstoffmi-

schung eine Bruchdehnung aufweist, die 15% nicht übersteigt.

**[0008]** Die WO 96/23040 beschreibt einkomponentige, hitzhärtende Strukturklebstoffe auf der Basis von Flüssigkautschuken, die gegebenenfalls anteilig funktionelle Gruppen enthalten können, Festkautschuken, thermoplastischen Polymerpulvern und Schwefel sowie Vulkanisationsbeschleunigern. Diese eignen sich zum Verkleben von Metallteilen. Es können Zugscherfestigkeiten von über 15 MPa bei gleichzeitiger hoher Bruchdehnung von über 15% erhalten werden. Diese Klebstoffe eignen sich insbesondere für den Einsatz im Rohbau in der Automobilindustrie.

**[0009]** Die Kautschuk-Zusammensetzungen des vorgenannten Standes der Technik eignen sich generell sehr gut für ihren Einsatz im Rohbau bei der Automobilfertigung. Sie weisen auch hervorragende Eigenschaften bezüglich der Wässcherbeständigkeit, ihrer Alterungsbeständigkeit und der geforderten technischen Eigenschaften auf. Ein wesentlicher Nachteil dieser Kautschukmassen ist jedoch ihre sehr hohe Viskosität, so dass diese in aller Regel nur warm verpumpbar appliziert werden können. Sie können nicht mit herkömmlichen Spritzverfahren, wie z. B. den Airless-Verfahren aufgetragen werden.

**[0010]** WO 2002/048255 offenbart heiß härtbare Kautschukzusammensetzungen, die diese Situation verbessern. Gegenstand dieses Dokuments ist eine heiß härtende reaktive Zusammensetzung auf der Basis von natürlichen und/oder synthetischen, olefinische Doppelbindungen enthaltenden flüssigen Elastomeren und Vulkanisationsmitteln, wobei diese Zusammensetzungen mindestens ein flüssiges cis-1,4-Polyisopren mit einem Molekulargewicht zwischen 20 000 und 70 000 sowie ein Vulkanisationssystem aus Schwefel, Beschleuniger und Chinonoximen enthalten. Zusätzlich kann diese Zusammensetzung mindestens ein weiteres flüssiges Polyen aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Polybutadien, 1,4-Polybutadien, Polyisopren, Polybuten, Polyisobutylen, Copolymeren des Butadiens und/oder Isoprens mit Styrol und/oder Acrylnitril, Copolymeren von Acrylsäureestern mit Dienen enthalten, wobei das Molekulargewicht des flüssigen Polyens im Bereich von 900 bis etwa 40000 liegt. Dabei kann (können) das oder die flüssige(n) Polyen(e) zusätzlich terminale und/oder statistisch verteilte Carboxylgruppen, Carbonsäureanhydridgruppen, Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Mercaptogruppen oder Epoxygruppen als funktionelle Gruppen aufweisen.

**[0011]** Mit den in diesem Dokument offenbarten Zusammensetzungen wird jedoch im allgemeinen nicht die hohe Elastizität bei gleichzeitig hoher Festigkeit (insbesondere Zugscherfestigkeit) erreicht, die für die gleichzeitige Verwendung als Bördelnahtklebstoff und als Bördelnahtversiegelung erforderlich ist.

**[0012]** Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, folgende Aufgabekombination zu lösen:

- Bereitstellung eines Versiegelungs- bzw. Bördelnahtklebstoffs für den Automobilbau mit hoher Dehnung (> 130%) bei gleichzeitig hoher Zugscherfestigkeit (> 4 MPa) mit hervorragender Alterungsbeständigkeit auf Basis von Kautschuk.
- Das gesuchte Produkt soll als Kombinationsprodukt für die Verklebung und Versiegelung von beispielsweise Anbauteilen im Automobilbau zur Anwendung im Rohbau bzw. in der Lacklinie einsetzbar sein.
- Eine Vorhärtung des Produkts soll im Rohbauofen bei 120–150°C für 8–30 Minuten möglich sein.
- Schnelle Applikation des Produkts durch Spritzen, Sprühen oder Extrudieren.

**[0013]** Diese Aufgabekombination wird erfindungsgemäß gelöst durch eine heiß härtende reaktive Zusammensetzung auf der Basis von natürlichen und/oder synthetischen, olefinische Doppelbindungen enthaltenden Polymeren und Vulkanisationsmitteln, die

- a) mindestens ein flüssiges cis-1,4-Polyisopren mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 20000 und 70000 (beeinflusst insbesondere die hohe Elastizität der Zusammensetzung positiv)
- b) ein Vulkanisationssystem,
- c) mindestens ein bei 22°C flüssiges Polybutadien enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige cis-1,4-Polyisopren a) einen Anteil an der gesamten Zusammensetzung im Bereich von 9 bis 15 Gew.-% hat, das Vulkanisationssystem b) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:
  - b1) Schwefel und einem oder mehreren Vulkanisationsbeschleuniger(n),
  - b2) peroxidischen oder disulfidischen Vulkanisationssystemen
  - b3) Chinonen, Chinondioximen oder Dinitrosobenzol, und dass das bei 22°C flüssige Polybutadien c) einen Anteil an der gesamten Zusammensetzung im Bereich von 16 bis 29 Gew.-% hat.

**[0014]** Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass die erfinderische Aufgabenstellung gelöst werden kann

durch Auswahl geeigneter Komponenten in bestimmten Mengenbereichen, die zumindest hinsichtlich der Komponente c) außerhalb der in WO 2002/048255 offenbarten Mengenbereiche liegen.

**[0015]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) mittels Gel-permeationschromatographie (GPC) mit Polystyrol als Standard bestimmt werden. Die Angabe, dass eine Komponente bei 22°C flüssig ist, bezieht sich auf Atmosphärendruck. Mengenangaben in Gew.-% beziehen sich stets auf die gesamte Zusammensetzung.

**[0016]** Bei dem bei 22°C flüssigen Polybutadien c) liegen vorzugsweise 60 bis 90% der Doppelbindungen als cis-1,4-Doppelbindungen vor. Sein gewichtsmittleres Molekulargewicht liegt vorzugsweise im Bereich von 1500 bis 3000.

**[0017]** Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung zusätzlich als weitere Komponente d) 0,5 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, bei 22°C flüssiges stereospezifisches Polybutadien mit einem vinyl-1,2-Anteil im Bereich von 40 bis 60% und mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht im Bereich von 1500 bis 3000. Der Zusatz dieser Komponente erleichtert es, die angestrebte Kombination von Eigenschaften nach der Aushärtung der Zusammensetzung einzustellen, die diese sowohl als Bördelnahtversiegelung als auch als Bördelnahtklebstoff geeignet macht. Dieses Polymer trägt insbesondere zur notwendigen Festigkeit der Zusammensetzung bei.

**[0018]** Die Haftung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf metallischen Substraten wird verbessert, wenn diese als weitere Komponente e) 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, bei 22°C flüssiges Polybutadien mit Carboxyl- oder Carboxylanhydridgruppen und mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht im Bereich von 1500 bis 3000 enthält. Dies ist daher eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Falls erforderlich können zusätzlich weitere Klebrigmacher und/oder Haftvermittler zugesetzt werden. Hierzu eignen sich beispielsweise Kohlenwasserstoffharze, Phenolharze, Terpen-Phenolharze, Resorcinharze oder deren Derivate, modifizierte oder unmodifizierte Harzsäuren bzw. -ester (Abietinsäurederivate), Polyamine, Polyaminoamide, Anhydride und Anhydrid-enthaltende Copolymere. Auch der Zusatz von Polyepoxyharzen in geringen Mengen kann bei manchen Substraten die Haftung verbessern. Falls Klebrigmacher bzw. Haftvermittler eingesetzt werden, hängt deren Art und Menge von der Polymerzusammensetzung sowie dem Substrat, auf welches die Zusammensetzung appliziert wird, ab. Typische klebrigmachende Harze (Tackifier) wie z. B. Terpenphenolharze oder Harzsäurederivate werden in Konzentrationen zwischen 5 und 20 Gew.-% verwendet, typische Haftvermittler wie Polyamine, Polyaminoamide oder Phenolharze oder Resorcin-derivate werden im Bereich zwischen 0,1 und 10 Gew.-% verwendet.

**[0019]** Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen noch fein verteilte thermoplastische Polymerpulver enthalten. Beispiele für geeignete thermoplastische Polymere sind Polypropylen, Polyethylen, thermoplastische Polyurethane, Methacrylatcopolymere, Styrolcopolymere, Polyvinylchlorid, Polyvinyl-acetal sowie insbesondere Polyvinylacetat und dessen Copolymere wie beispielsweise Ethylenvinylacetatcopolymere. Obwohl die Teilchengröße bzw. Teilchengrößenverteilung der Polymerpulver nicht besonders kritisch zu sein scheint, sollte die mittlere Teilchengröße unter 1 mm, vorzugsweise unter 350 µm liegen. Die Menge des ggf. zugesetzten thermoplastischen Polymerpulvers liegt zwischen 0 und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 2 und 10 Gew.-%.

**[0020]** Die Vernetzungs- bzw. Härtungsreaktion der Kautschukzusammensetzung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Abdichtfunktion und die Klebstoffwirkung. Daher muss das Vulkanisationssystem besonders sorgfältig ausgewählt und abgestimmt werden. Für das Vulkanisationssystem eignen sich eine Vielzahl von Vulkanisationsmitteln in Kombination mit elementarem Schwefel, aber auch Vulkanisationssysteme ohne freien Schwefel. Zu letzteren zählen die Vulkanisationssysteme auf der Basis von Disulfiden, beispielsweise Thiuramdisulfiden, organischen Peroxiden, polyfunktionellen Aminen, Chinonen, Chinondioximen wie beispielsweise p-Benzochinondioxim, p-Nitrosobenzol und Dinitrosobenzol oder auch die Vernetzung mit (blockierten) Diisocyanaten.

**[0021]** Ganz besonders bevorzugt sind jedoch Vulkanisationssysteme auf der Basis von elementarem Schwefel, Zinkoxid und organischen Vulkanisationsbeschleunigern einschließlich organischen Zinkverbindungen. Der pulverförmige Schwefel wird dabei vorzugsweise in Mengen von 4 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mengen zwischen 6 und 8 Gew.-% eingesetzt. Als organische Beschleuniger eignen sich Dithiocarbamate (in Form ihrer Ammonium- bzw. Metallsalze), Xanthogenate, Thiuram-Verbindungen (Monosulfide und Disulfide), Thiazolverbindungen, Aldehyd/Amin-beschleuniger (z. B. Hexamethylentetramin) sowie Guanidinbeschleuniger. Ganz besonders bevorzugt wird

Dibenzothiazyldisulfid (METS), 2-Mercaptobenzthiazol (MBT), dessen Zinksalz (ZMBT) oder Diphenylguanidin sowie Zink-dibenzylthiocarbamat (ZBEC). Erfindungsgemäß werden besonders vorteilhafte Vulkanisations-eigenschaften sowie Endeigenschaften der ausgehärteten Kautschuk-Zusammensetzungen erzielt, wenn ein kombiniertes Vulkanisationssystem aus elementarem Schwefel und als Beschleuniger wirkenden Zinkverbindungen wie beispielsweise Zinksalze von Fettsäuren, Zinkdithiocarbamate, basische Zinkcarbonate sowie insbesondere feinteiliges Zinkoxid gewählt wird. Besonders bevorzugt ist ein Beschleunigersystem aus Zinkoxid, ZBEC und ZMBT. Der Gesamtgehalt an Zinkoxid und den genannten organischen Verbindungen, insbesondere organischen Zinkverbindungen, liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 0,25 und 20 Gew.-%. Dabei wird Zinkoxid vorzugsweise in Mengen von 3 bis 7 Gew.-%, insbesondere von 3,5 bis 6 Gew.-%, ZBEC in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, insbesondere von 0,7 bis 1,5 Gew.-%, und ZMBT in Mengen von 0,2 bis 1 Gew.-%, insbesondere von 0,3 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

**[0022]** Weiterhin enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung vorzugsweise Füllstoffe. Die Füllstoffe können aus einer Vielzahl von Materialien ausgewählt werden. Insbesondere sind hier zu nennen Kreiden, natürliche oder gemahlene Calciumcarbonate, Calcium-Magnesiumcarbonate, Silikate, Talcum, Schwerspat sowie Ruß oder Graphit. Es kann ggf. zweckmäßig sein, dass zumindest ein Teil der Füllstoffe oberflächenvorbearbeitet ist. Insbesondere hat sich bei den verschiedenen Calciumcarbonaten bzw. Kreiden eine Beschichtung mit Stearinsäure zur Verminderung der eingetragenen Feuchtigkeit und zur Verminderung der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der ausgehärteten Zusammensetzung als zweckmäßig erwiesen. Bevorzugterweise enthält die Zusammensetzung 25 bis 55 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, Erdalkalimetallcarbonat, vorzugsweise Calciumcarbonat (insbesondere in Form von Kreide), das teilweise mit Fettsäure überzogen sein kann.

**[0023]** Erwünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur weiteren Verringerung der Feuchtigkeitsempfindlichkeit noch bis zu 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 3 und 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, an Calciumoxid enthalten.

**[0024]** Weiterhin enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung vorzugsweise, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, insgesamt bis zu 12 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 9 Gew.-%, Ruß und/oder Graphit.

**[0025]** Um die erwünschte Klebefestigkeit zu erzielen ist es vorteilhaft, wenn die Zusammensetzung, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-% bei 22°C flüssige organische Verbindungen (wie beispielsweise Extenderöle, Weißöl oder Weichmacher) enthält, die bei der Härtungsreaktion nicht chemisch in das entstehende Polymerenetzwerk eingebunden werden. Besonders bevorzugt sind nicht mehr als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine solcher Verbindungen enthalten.

**[0026]** Gegen den thermischen, thermooxidativen oder Ozon – Abbau der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können konventionelle Stabilisatoren oder Alterungsschutzmittel, wie z. B. sterisch gehinderte Phenoole oder Aminderivate eingesetzt werden, typische Mengenbereiche für diese Stabilisatoren sind 0,1 bis 5 Gew.-%.

**[0027]** Gegenüber bekannten Kleb- und Dichtstoffen und Versiegelungsmitteln auf Kautschukbasis zeichnen sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen durch die Abwesenheit von Festkautschuk aus. (Festkautschuk haben bekanntlich Molekulargewichte oberhalb 100 000.) Dies beeinflusst das rheologische Verhalten und die mechanischen Eigenschaften nach dem Abbinden positiv. Weiterhin erleichtert die Abwesenheit von Festkautschuk die Produktion, da kein Kneter als Mischorrgan zur Miastifizierung verwendet werden muss. Einfache Dispergatoren, Planten- oder Balkenmischer sind ausreichend.

**[0028]** Das Wesen der Erfindung liegt darin, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gleichzeitig sowohl als Bördelnahtversiegelung als auch als Bördelnahtklebstoff geeignet sind. Daher liegt ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung in der Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung als Bördelnahtversiegelung, insbesondere im Fahrzeugbau, und ein weiterer Aspekt in der Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung als Bördelnahtklebstoff, insbesondere im Fahrzeugbau. Insbesondere wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung gleichzeitig sowohl als Bördelnahtversiegelung als auch als Bördelnahtklebstoff eingesetzt. Daher liegt ein weiterer Aspekt der Erfindung in einem Fahrzeug, bei dem Bördelnähte mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung nach deren Aushärtung verklebt und/oder versiegelt sind, insbesondere sowohl verklebt als auch versiegelt sind.

**[0029]** Gegenüber dem Stand der Technik, d. h. kautschukbasierten Produkten mit plastisolartigem Fliessver-

halten, weisen die oben beschriebenen kautschukbasierten Produkte eine sehr hohe Elastizität (> 130%) bei gleichzeitig hoher Festigkeit (Zugscherfestigkeit > 4 MPa) auf. Zusätzlich ist die gute Alterungsbeständigkeit ein großer Vorteil gegenüber PVC und/oder PMMA Plastisolen.

**[0030]** Mit den o. g. hohen Elastizitäten und Festigkeiten können qualitativ bessere, d. h. stabilere und alterungsbeständiger Anbauteile wie beispielsweise Türen, Front- und Heckklappen erhalten werden: Die höhere Elastizität bei der Anwendung des Produkts als Bördelnahtversiegelung führt zu einer verbesserten Alterungs- und Dauerbeständigkeit der Bauteile im Betrieb. Die höhere Festigkeit (Zugscherfestigkeit bzw. Winkelschälfestigkeit) bei der Anwendung des Produkts als Bördelnahtklebstoff trägt wesentlich zur Stabilität der Bauteile bei.

**[0031]** Weiterhin führt die vorliegende Erfindung zu folgenden Vorteilen:

- Reduktion von Logistik bei Anwendung der o. g. Produkte als Kombiproduct (kosmetische) Versiegelung/Bördelnahtklebstoff und damit Kosteneinsparung für den Anwender. (Einsparung von Investitionskosten beispielsweise für Roboterapplikation, da mit einem einzigen Roboter Versiegelung und Bördelnahtklebstoff appliziert werden kann.)
- Vorhärbarkeit der Produkte für anschließende Handhabung der Bauteile bei niedrigen Temperaturen.
- Durch die kombinierte Anwendung der o. g. Zusammensetzung als Bördelnahtklebstoff und Bördelnahtversiegelung am gleichen Bauteil ergibt sich der Vorteil, dass es keinerlei Unverträglichkeiten zwischen beiden Anwendungen gibt und die Bördelnaht dadurch vollständig gefüllt bzw. überfüllt werden kann. Dies geht einher mit einer deutlichen Qualitätssteigerung und einer Erhöhung der Anzahl der „first run rate“.

#### Beispiele

**[0032]** Die Rohstoffe gemäß nachstehender Tabelle wurden miteinander vermischt und die anwendungstechnischen und klebetechnischen Eigenschaften nach Aushärtung gemäß Tabelle bestimmt. Insbesondere wird die gegenüber den Vergleichsbeispielen hohe Reißdehnung bei gleichzeitig hoher Reißfestigkeit und Zugscherfestigkeit deutlich, welche die ausgehärtete Masse sowohl als Bördelnahtklebstoff als auch als Bördelnahtversiegelung geeignet machen.

**[0033]** [Abb. 1](#) zeigt den für die Messung der Reißprüfung verwendeten Prüfkörper (Maße in mm).

Rohstoff	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Bsp1	Bsp2	Bsp3	Bsp4	Bsp5	Bsp6
	Bördelnahtversiegelung	Bördelnahtklebstoff						
	Gew%	Gew%	Gew%	Gew%	Gew%	Gew%	Gew%	Gew%
Flüssiges cis-1,4-Polyisopren, Mw 29000	7	10	9,40	10,60	11,10	10,2		
Flüssiges cis-1,4-Polyisopren, Mw 49000	-	-					10,60	10,60
Polybutadien mit aktiven Carboxylylanhydridgruppen, MG ca. 1800-2400	2,7	2,5	5,40	5,30	5,32	5,30	5,30	5,30
Polybutadien flüssig, MG ca. 1800, cis-1,4 ca. 75 %	12,8	7	23,10	22,90	22,50	23,69	22,00	22,00
nierdermolekulares stereospezifisches Polybutadienöl, Mn 1800, vinyl-1,2 ca. 50 %	10,25	5	1,60	1,76	1,6	1,76	1,76	1,76
CaO	8	15	3,60	3,53	3,55	3,53	3,53	3,53
ZnO	8	15	4,50	4,42	4,44	4,42	4,42	4,42
Antioxidans (z.B. 2,2-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol))	0,5	0,5	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44

[0034]

Kreide	-	9,25	35,40	34,85	33,65	34,96	34,85	34,85
Kreide; gecoatet mit Stearat	9,4	12	-	-	1,10	-	0,90	1,25
Graphit	-	1	7,20	7,10	7,10	7,1	7,10	7,10
Schwefel	1,75	4,75	7,36	7,10	7,10	6,48	7,10	6,50
Zink-dibenzylidithiocarbamat (ZBEC)	1	-	0,90	0,90	0,90	1,15	0,90	0,90
Zink-2-Mercaptobenzothiazol (ZMBT)	0,8	-	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Hexamethylenbisithiosulfat	-	0,5	0,70	0,70	0,70	0,67	0,70	0,95
Titandioxid	3	-	-	-	-	-	-	-
techn. Weißöl	10,5	12	-	-	-	-	-	-
Mercaptobenzothiazol (MBTS)	4,5	5	-	-	-	-	-	-
Magnesium-Aluminumsilikat	19,3	-	-	-	-	-	-	-
65 % p-Benzochinondioxim, phenolmatisiert mit Mineralöl	0,5	0,5	-	-	-	-	-	-
	100	100	100	100	100	100	100	100

Viskosität $\eta_\infty$ nach Bingham bei 35 °C (Scherrate 0,01 - 10 1/s, Platte/Platte-Rotation 20 mm, Plattenabstand 0,2 mm, 60 s Vortemperierung, 30 Punkte)	[Pas]	36,7	34,9	31,4	30,6	36,5	32,5	82,3	114,3
Fließgrenze bei 35 °C	[Pa]	65,3	89,5	35,8	31,4	57,3	62,1	110,9	289,0
mechanische Eigenschaften (Härtung bei 20 min @ 170 °C)									
Reißdehnung, Dicke 2 mm, 50 mm/min	[%]	127	62	138	176	182	131	131	162
Reißfestigkeit	[MPa]	0,61	2,5	4,8	4,9	5,0	4,7	5,4	5,1
Zugscherfestigkeit (25x25x1 mm), galvannealed, Schichtdi- cke 0,8 mm, 50 mm/min	[MPa]	0,6	4,75	4,50	4,30	4,90	4,00	4,80	5,40
T-Peel., 200 x 25 mm, Galvan- nealed, Schichtdicke 0,15 mm, 200 mm/min	[N/mm]	-	2,8	4,8	4,9	5,2	3,9	4,7	5,7

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- EP 97394 B [\[0006\]](#)
- DE 3834818 C [\[0007\]](#)
- EP 441244 B [\[0007\]](#)
- WO 96/23040 [\[0008\]](#)
- WO 2002/048255 [\[0010, 0014\]](#)

**Patentansprüche**

1. Heiß härtende reaktive Zusammensetzung auf der Basis von natürlichen und/oder synthetischen, olefinische Doppelbindungen enthaltenden Polymeren und Vulkanisationsmitteln, die  
a) mindestens ein flüssiges cis-1,4-Polyisopren mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 20000 und 70000

b) ein Vulkanisationssystem

c) mindestens ein bei 22°C flüssiges Polybutadien, enthalten,

**dadurch gekennzeichnet**, dass

das flüssige cis-1,4-Polyisopren a) einen Anteil an der gesamten Zusammensetzung im Bereich von 9 bis 15 Gew.-% hat,

das Vulkanisationssystem b) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

b1) Schwefel und einem oder mehreren Vulkanisationsbeschleuniger(n),

b2) peroxidischen oder disulfidischen Vulkanisationssystemen

b3) Chinonen, Chinondioximen oder Dinitrosobenzol,

und dass das bei 22°C flüssige Polybutadien c) einen Anteil an der gesamten Zusammensetzung im Bereich von 16 bis 29 Gew.-% hat.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dem bei 22°C flüssigen Polybutadien c) 60 bis 90% der Doppelbindungen als cis-1,4-Doppelbindungen vorliegen.

3. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das bei 22°C flüssige Polybutadien c) ein gewichtsmittleres Molekulargewicht im Bereich von 1500 bis 3000 aufweist.

4. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Komponente

d) 0,5 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, bei 22°C flüssiges stereospezifisches Polybutadien mit einem vinyl-1,2-Anteil im Bereich von 40 bis 60% und mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht im Bereich von 1500 bis 3000 enthält.

5. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Komponente

e) 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, bei 22°C flüssiges Polybutadien mit Carboxyl- oder Carboxylanhydridgruppen und mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht im Bereich von 1500 bis 3000 enthält.

6. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Vulkanisationssystem b), bezogen auf die gesamte Zusammensetzung,

4 bis 10 Gew.-% Schwefel und

0,25 bis 20 Gew.-% Vulkanisationsbeschleuniger, vorzugsweise ausgewählt aus Zinkoxid und schwefelhaltigen organischen Verbindungen, insbesondere organischen Zinkverbindungen, enthält.

7. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung,

f) 25 bis 55 Gew.-% Erdalkalimetallcarbonat, vorzugsweise Calciumcarbonat, enthält, das teilweise mit Fettsäure überzogen sein kann.

8. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung,

g) bis zu 8 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-% Calciumoxid enthält.

9. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung,

h) insgesamt bis zu 12 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 9 Gew.-% Ruß und/oder Graphit enthält.

10. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-% bei 22°C flüssige organische Verbindungen enthält, die

bei der Härtungsreaktion nicht chemisch in das entstehende Polymernetzwerk eingebunden werden.

11. Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie frei ist von Festkautschuken.

12. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Bördelnahtversiegelung, insbesondere im Fahrzeugbau.

13. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Bördelnahtklebstoff, insbesondere im Fahrzeugbau.

14. Fahrzeug, bei dem Bördelnähte mit einer Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 nach deren Aushärtung verklebt und/oder versiegelt sind.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Abbildung 1

